

10/516440

10/516440



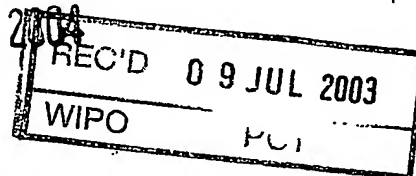
Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

*He2*

Rec'd PCT/PTO 30 NOV 2004



Bescheinigung

Certificate

Attestation

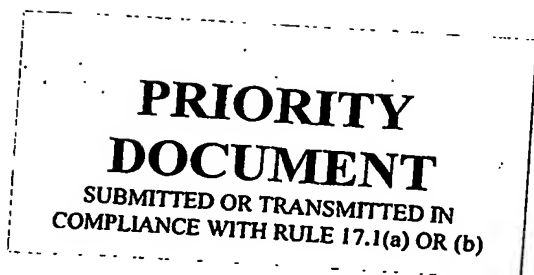
Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405444.7



Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

*R C van Dijk*

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

10/03/03

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

PCT/EP 03 / 05562

**Blatt 2 der Bescheinigung  
Sheet 2 of the certificate  
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 02405444.7

Anmeldetag:  
Date of filing: 03/06/02  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel  
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
Anthrachinonazofarbstoffe

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

C09B29/01, C09B35/039, C09B35/031, C09B69/10

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing:  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

SEE FOR ORIGINAL TITLE PAGE 1 OF THE DESCRIPTION

## Azofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel in der Masse sowie als Farbmittel zur Herstellung von Farbfiltern.

Farbstoffe zum Massefärben von Kunststoffen sind bekannt. Im US-Patent 5,367,039 werden beispielsweise 1,4,5,8-tetrasubstituierte Anthrachinone mit (Meth)acryloylgruppen beschrieben, die mit Vinyl-Monomeren copolymerisiert werden können und so zur Herstellung gefärbter Vinyl-Polymere geeignet sind.

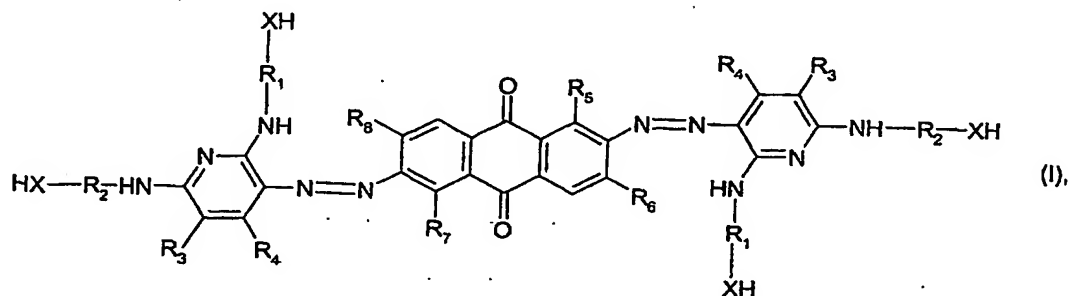
Die bislang verwendeten Farbstoffe genügen jedoch den höchsten Ansprüchen in Bezug auf die Lichtechtheit und vor allem auf Thermostabilität nicht.

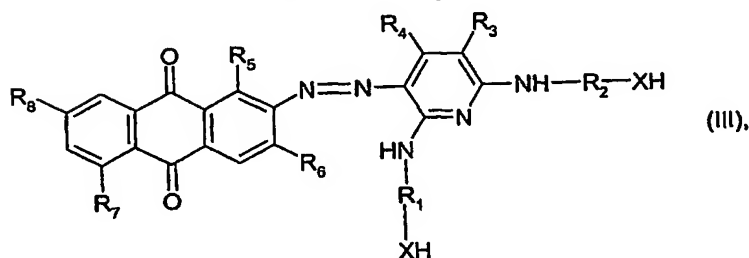
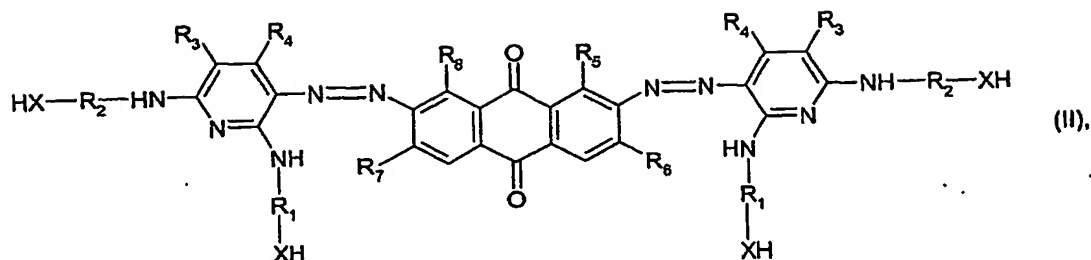
Es besteht daher ein Bedarf nach neuen thermostabilen Farbstoffen, welche licht- und insbesondere heisslichtechte Färbungen mit hoher Farbstärke ergeben und gute allgemeine Echtheiten zeigen.

Im US-Patent 3,998,802 werden Azofarbstoffe aus 2,6-Diaminopyridinderivaten offenbart, die sich zum Färben von synthetischen Polyamiden und Polyestern nach dem Ausziehverfahren eignen und sich durch gute Thermofixier- und Lichtechtheiten auszeichnen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass spezifische Azofarbstoffe aus 2,6-Diaminopyridinderivaten zur Färbung von synthetischen Polymeren in der Masse geeignet sind, licht- und insbesondere heisslichtechte Färbungen mit hoher Farbstärke ergeben und gute allgemeine Echtheiten zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Azofarbstoff der Formel I, II oder III





worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander eine oder mehrere zweiwertige Gruppen ausgewählt aus Alkylen, Arylen, Aralkylen und Cycloalkylen bedeuten, die durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR_8-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_9-$  unterbrochen sein können, worin  $R_8$  und  $R_9$  für Alkyl oder Aryl stehen,

$X$   $-O-$  oder  $-NH-$  ist,

$R_3$   $-CN$  oder  $-CONH_2$  darstellt,

$R_4$  für Methyl oder Trifluormethyl steht und

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder  $-CN$  bedeuten.

Die Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  können gleich oder verschieden sein, vorzugsweise sind  $R_1$  und  $R_2$  gleich.

Wenn irgendein Rest Alkyl bedeutet, so kann es sich um geradlinige oder verzweigte Alkylreste mit vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen handeln, die durch eine oder mehrere Hydroxygruppen, Aminogruppen oder Halogenatome substituiert sein können.

Beispiele für Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Decyl und n-Dodecyl.

Substituierte Alkylgruppen sind beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl und 4-Chlorbutyl.

Arylgruppen als  $R_8$  oder  $R_9$  haben vorzugsweise 5 bis 24, insbesondere 6 bis 14, C-Atome und können z.B. durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Halogen oder den Rest  $-NH-CO-R$ , worin R Amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl ist, substituiert sein.

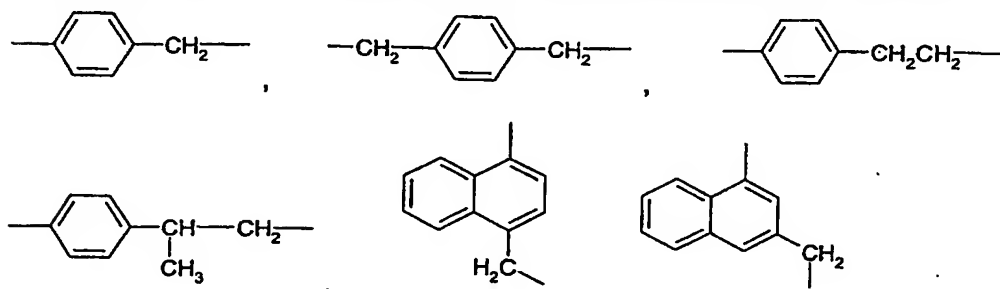
Beispiele für geeignete Arylgruppen sind Phenyl, Toly, Mesityl, Isityl, 2-Hydroxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 2-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Aminophenyl, 3-Aminophenyl, 4-Aminophenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Acetylaminophenyl, Naphthyl und Phenanthryl.

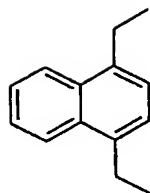
Bedeutet einer der zweiwertigen Reste  $R_1$  oder  $R_2$  Alkylen, so handelt es sich vorzugsweise um  $C_1$ - $C_6$ -Alkylengruppen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Hexamethylen.

Durch  $-O-$  oder  $-NH-$  Alkylengruppen unterbrochene Alkylengruppen können Poly(oxyethylen), Poly(oxypropylen), Poly(aminoethylen) und Poly(oxypropylen) sein, wie zum Beispiel  $-(OCH_2CH_2)_n-$ ,  $-(OCHCH_3CH_2)_n-$ ,  $-(NHCH_2CH_2)_n-$ ,  $-(NHCHCH_3CH_2)_n-$ , worin n für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Beispiele für Arylengruppen sind 1,2-, 1,3- und 1,4-Phenylene, Toluol-2,4-diyl, Toluol-2,6-diyl, Toluol-2,6-diyl, Naphthalin-1,4-diyl, Naphthalin-1,5-diyl und Naphthalin-1,8-diyl.

Aralkylengruppen sind beispielsweise Gruppen der folgenden Formeln:





Beispiele für Cycloalkylen sind 1,2-Cyclopentylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexylen.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel I, II oder III, worin  $R_3$  für  $-\text{CN}$  steht und  $R_4$  Methyl ist.

Weiterhin bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel I, II oder III, worin  $R_1$  und  $R_2$  für  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen,  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen oder  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -Aralkylen stehen.

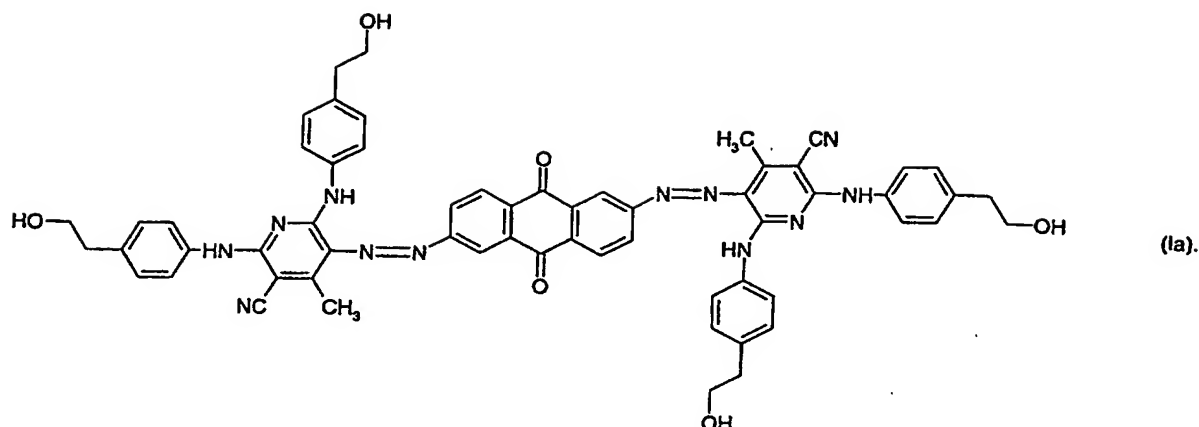
Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel I, II oder III, worin  $R_1$  und  $R_2$  eine Gruppe der Formel III bedeuten



wobei XH an die Alkylengruppe gebunden ist, und X für  $-\text{O}-$  steht.

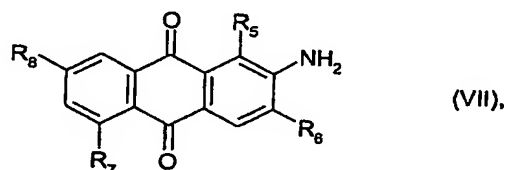
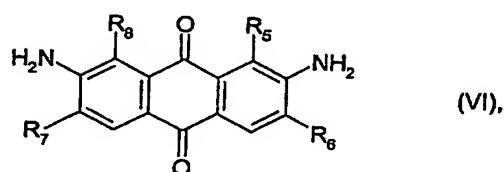
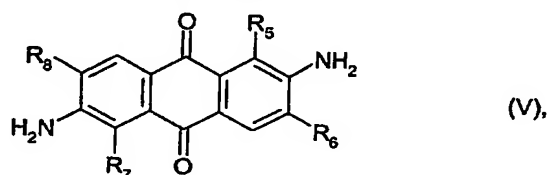
$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  sind vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder Brom und besonders bevorzugt Wasserstoff.

Ein besonders bevorzugter Azofarbstoff der Formel I ist die Verbindungen der Formel Ia

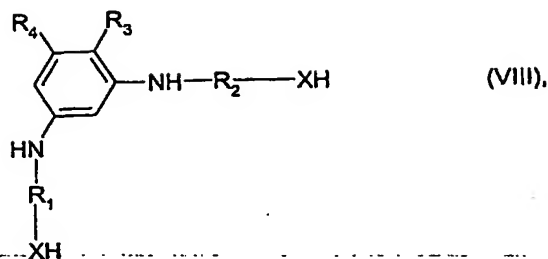


Die Verbindungen der Formel I, II oder III können nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Diazotierung von Diaminoanthrachinon bzw. Aminoanthrachinon und anschließende Kupplungsreaktion, hergestellt werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet ein Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffs der Formel I, II oder III, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Anthrachinonverbindung der Formel V, VI oder VII



worin  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  die oben angegebene Bedeutung haben, nach einem üblichen Verfahren diazotiert und anschließend an eine Kupplungskomponente der Formel VIII

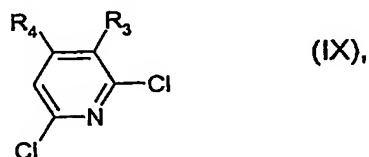


worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben, kuppelt.

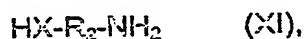
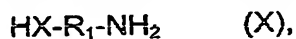
Die Diazotierung der Diaminoanthrachinonverbindung Aminoanthrachinonverbindung erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit Nitrosylschwefelsäure in saurem, z.B. salzsaurem oder schwefelsaurem, wässrigem Medium. Die Diazotierung kann aber auch mit anderen Diazotierungsmitteln, z.B. mit Natriumnitrit ausgeführt werden. Bei der Diazotierung kann eine zusätzliche Säure im Reaktionsmedium anwesend sein, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Propionsäure und Essigsäure. Zweckmäßig wird die Diazotierung bei Temperaturen von  $-10$  bis  $+30^\circ\text{C}$ , z.B. von  $0^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Kupplung des diazotierten Anthrachinonderivats auf die Kupplungskomponente der Formel VIII erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in saurem wässrigem oder wässrig-organischem Medium, vorteilhaft bei Temperaturen von  $-10$  bis  $30^\circ\text{C}$ , insbesondere unter  $10^\circ\text{C}$ . Als Säuren verwendet man z.B. Salzsäure, Essigsäure, Propionsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Die Kupplungskomponenten der Formel VIII sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden, z.B. indem man ein 2,6-Dichlorpyridinderivat der Formel IX



worin  $R_3$  und  $R_4$  die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Amin der Formel X und einem Amin der Formel XI



worin  $R_1$  und  $R_2$  die oben angegebene Bedeutung haben.



nacheinander oder gleichzeitig umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel IX und die Amine der Formeln X und XI sind bekannt und können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand stellt ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein hochmolekulares organisches Material mit einer färberisch wirksamen Menge mindestens eines Azofarbstoffes der Formel I, II oder III mischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit einem Azofarbstoff der Formel I, II oder III kann beispielsweise derart erfolgen, dass man einen solchen Farbstoff diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch der Farbstoff im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Farbstoff wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Farbstoffes kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein fester, beispielsweise pulverförmiger Farbstoff und ein granuliertes oder pulvriges hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Farbstoffes ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässiger gefärbte Substrate erhalten werden können.

Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit in die hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuarbeiten. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Einarbeitung des Farbmittels in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen organischen Stoffen neben dem Azofarbstoff der Formel I, II oder III auch

weitere Pigmente oder andere Farbmittel in beliebigen Mengen zuzufügen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Zusatzstoffen wie z.B. Füllmitteln oder Siccativen.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen insbesondere in Form von Fasern. Bevorzugte, erfindungsgemäß einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante  $\geq 2,5$ , insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester und Polyamid. Ganz besonders bevorzugt sind lineare aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure und Glykolen, insbesondere Ethylenglykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP); ferner Polycarbonate, z.B. solche aus  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, oder Polymere auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I, II und III mindestens 4 aktive H-Atome aufweisen (zwei NH- und zwei XH-Gruppen), ist es möglich, den Farbstoff bereits mit den Monomeren zu mischen und als Comonomer direkt in das Polymergerüst einzubauen. Voraussetzung dafür ist, dass die Monomeren reaktive Gruppen aufweisen, die mit den aktiven Wasserstoffatomen der NH- bzw. OH-Gruppen reagieren. Beispiele für solche Monomere sind Epoxide (Epoxidharze), Isocyanate (Polyurethane) und Carbonsäurechloride (Polyamide, Polyester).

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung enthaltend mindestens ein zu Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen befähigtes Monomeres mit mindestens einer NH- oder OH-reaktiven Gruppe und mindestens eine Verbindung der Formel I, II oder III zur Reaktion gebracht wird.

Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, II oder III zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel in der Masse sowie die unter Verwendung der

Verbindungen der Formel I, II oder III gefärbten Kunststoffe oder polymeren Farbpartikel sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe verleihen den oben genannten Materialien, vor allem den Polyestermaterialien, farbstarke, egale Farbtöne mit guten Gebrauchsechtheiten, insbesondere mit einer sehr guten Heisslichtechtheit.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen.

Die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe der Formel I, II und III eignen sich ferner als Farbmittel für die Herstellung von Farbfiltern, insbesondere für sichtbares Licht im Bereich von 400 bis 700 nm, für Flüssigkristallbildschirme (Liquid Crystal Display, LCD) oder Charge Combined Device (CCD).

Die Herstellung von Farbfiltern durch sequentielles Aufbringen eines roten, blauen und grünen Farbmittels auf ein geeignetes Substrat, wie z.B. amorphes Silizium, ist in der GB-A 2,182,165 beschrieben. Die Farbfilter lassen sich beispielsweise unter Verwendung von Tinten, insbesondere Drucktinten, die die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe enthalten, beschichten, oder beispielsweise durch Vermischung der erfindungsgemäßen Azofarbstoffe mit chemisch, thermisch oder photolytisch strukturierbarem hochmolekularem Material herstellen. Die weitere Herstellung kann man beispielsweise analog zu EP-A 654 711 durch Aufbringen auf ein Substrat, wie ein LCD, anschließende Photostrukturierung und Entwickeln durchführen. Weitere Dokumente, welche die Herstellung von Farbfiltern beschreiben, sind die US-A 5,624,467, Displays 14/2, 115 (1993) und WO 98/45756.

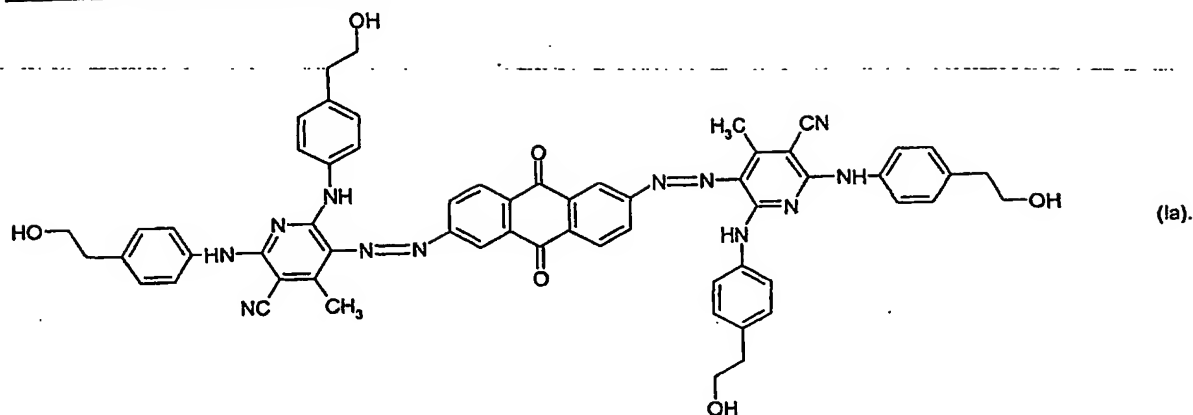
Die mit den erfindungsgemäßen Azofarbstoffen hergestellten Farbfilter für Flüssigkristallanzeigen (LCD) zeichnen sich durch eine hohe Transmission der Farbpunkte aus.

Die Verwendung eines erfindungsgemäßen Azofarbstoffes als Farbmittel zur Herstellung von Farbfiltern stellt einen weiteren Erfindungsgegenstand dar.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung.

## I. Herstellungsbeispiele

### I.1 Verbindung der Formel Ia



#### A. Synthese 2,6-Bis-[4-(2-hydroxyethyl)phenylamino]-3-cyan-4-methylpyridin

In einem Planschliffkolben werden 495,0 g 2-(4-Aminophenyl)-ethanol vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. In die Schmelze werden bei 120-140 °C zunächst 255,8 g Natriumcarbonat und anschließend 190,8 g 2,6-Dichlor-3-cyan-4-methylpyridin eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei 190-195 °C gerührt, dann portionsweise auf 1 l 2N-Salzsäure gegeben und über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.  
Ausbeute: 380,8 g (98 %)

#### B. Diazotierung mit 2,6-Diaminoanthrachinon

14,4 g 2,6-Diaminoanthrachinon werden innerhalb von 10 min in 75 ml konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, so dass die Temperatur des Gemisches 40 °C nicht überschreitet. Nach 30 min Rühren bei RT werden 21,6 ml 40%-Nitrosylschwefelsäure so langsam zugetropft, dass die Temperatur 22-25 °C beträgt (ca. 20 min). Anschließend wird das Gemisch 4 h bei RT gerührt, wobei eine braune Lösung des Diazoniumsalzes erhalten wird.

In einem 6l-Becherglas ausgerüstet mit pH-Meter werden 1,5 l Eisessig vorgelegt; unter Rühren werden 48 g 2,6-Bis-[4-(2-hydroxyethyl)phenylamino]-3-cyan-4-methylpyridin eingetragen. Nach Zugabe von 750 ml Eiswasser wird die Lösung des Diazoniumsalzes in ca. 10 min zugetropft. Durch Zugabe von 240 ml 30%-Natronlauge wird der pH-Wert auf 0,25

eingestellt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 35 °C nicht übersteigen soll. Anschließend wird die Lösung 4 h bei 45-50 °C und über Nacht bei RT gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 80%-Essigsäure, Wasser, Dimethylformamid (DMF) und noch einmal mit Wasser gewaschen und im Vakuum Trockenschrank bei 60-70 °C getrocknet. Ausbeute: 57,2 g (92 %)

## II. Applikationsbeispiele

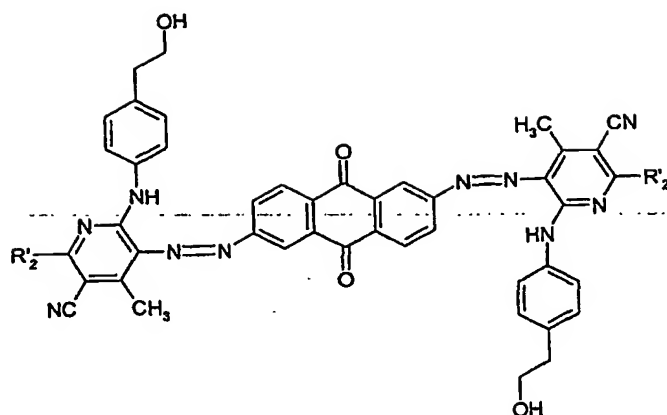
### II.1. Herstellung eines Farbfilters für Flüssigkristallanzeigen (LCD)

In einem 100 ml Glasgefäß mit 83,3 g Zirkonkeramikugeln, 2,8 g des Azofarbstoffes gemäß Beispiel I.1, 0,28 g Solsperse® 5000, 4,10 g Disperbyk® 161 (Dispergator, 30%-ige Lösung eines hochmolekularen Block-Copolymeren mit pigmentaffinen Gruppen in n-Butylacetat/1-Methoxy-2-propylacetat 1:6, BYK Chemie) und 14,62 g 1-Methoxy-2-propylacetat (MPA) werden mit einem Dispermat während 10 Minuten bei 1000 U/min und während 180 Minuten bei 3000 U/min bei 23°C gerührt. Nach der Zugabe von 4,01 g eines Acrylatpolymer-Bindemittels (35% Lösung in MPA) wird bei Raumtemperatur während 30 Minuten bei 3000 U/min gerührt. Nach dem Abtrennen der Kugeln wird die Dispersion mit dem gleichen Gewicht MPA verdünnt.

Auf einer Lackschleuderapparatur wird ein Glassubstrat (Corning Type 1737-F) mit dieser Dispersion beschichtet und während 30 s bei 1000 U/min abgeschleudert. Die Trocknung der Schicht wird während 2 Minuten bei 100°C und während 5 Minuten bei 200°C auf einer Heizplatte durchgeführt. Die erreichte Schichtstärke beträgt 0,4 µm.

Analog zu Beispiel I.1 können die folgenden Azofarbstoffe (Tabellen 1 – 10) hergestellt werden, welche ebenfalls zum Massefärben von Kunststoffen geeignet sind:

Tabelle 1:



- $R'_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

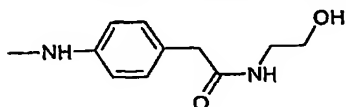
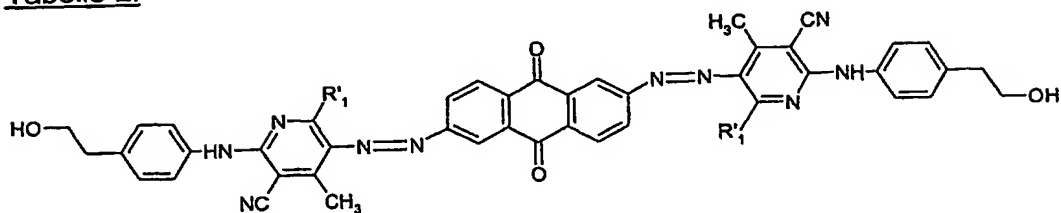


Tabelle 2:



- $R'_1 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,

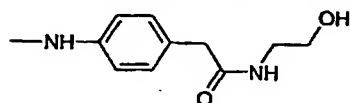
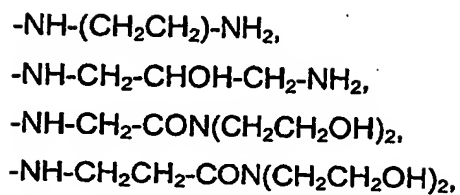


Tabelle 3:

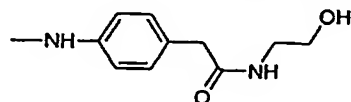
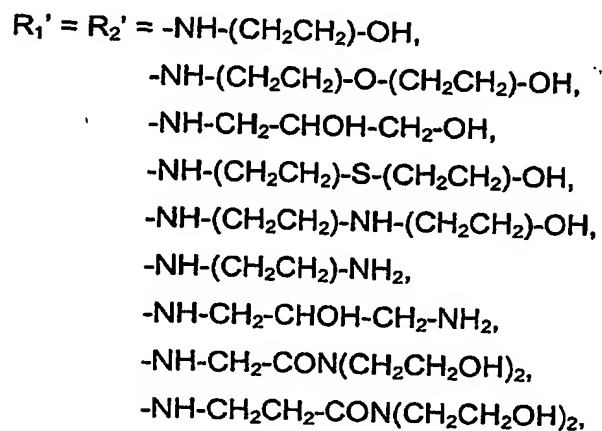
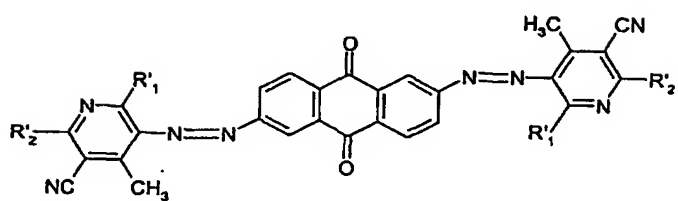
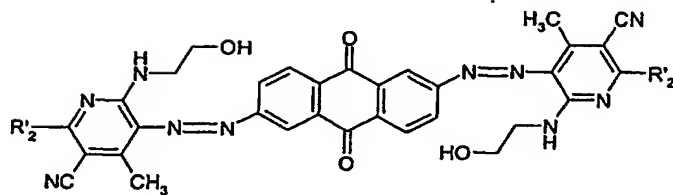


Tabelle 4:



- NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
- NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,
- NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
- NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
- NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,
- NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,
- NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,
- NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

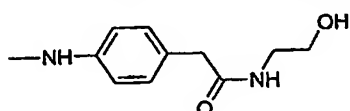
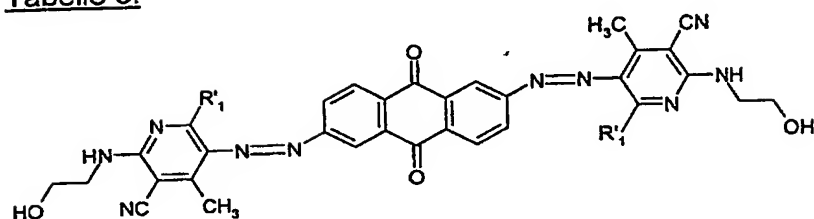


Tabelle 5:



- $\text{R}'_1 =$
- NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
  - NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
  - NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,
  - NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
  - NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,
  - NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,
  - NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,
  - NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,
  - NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

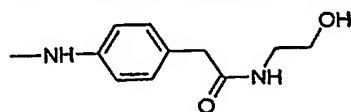
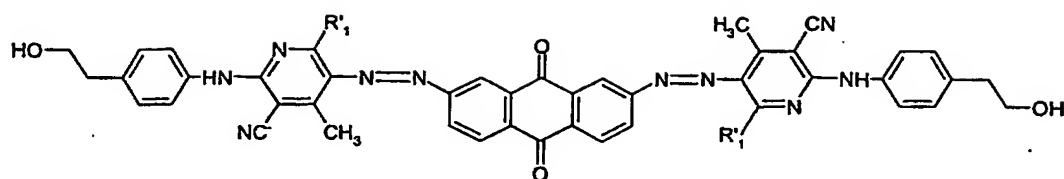




Tabelle 6:



- $R'_1 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,  
 -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>,

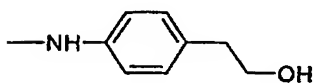
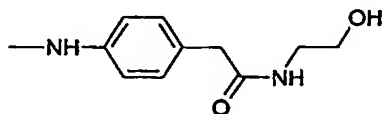
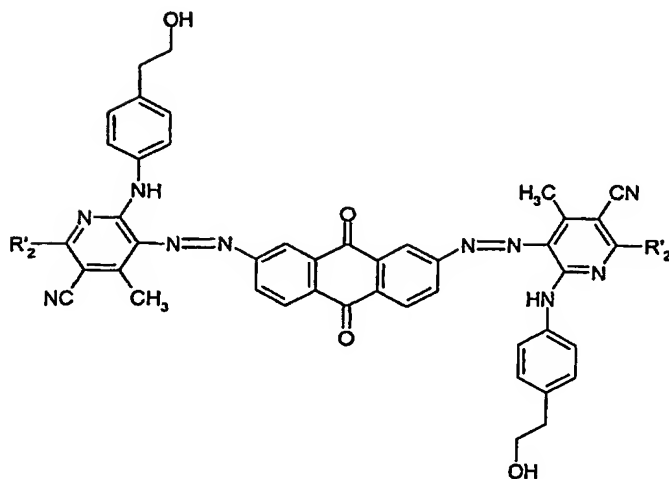


Tabelle 7:



- $R'_2 =$  -NH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)-OH,

$\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$

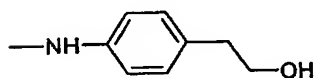
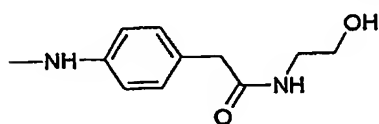
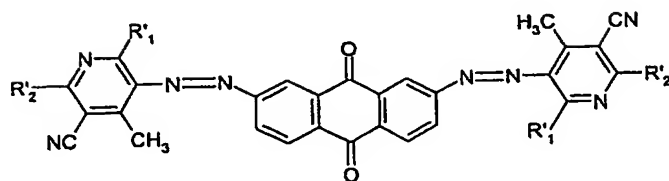


Tabelle 8:



$\text{R}'_1 = \text{R}'_2 = \text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$

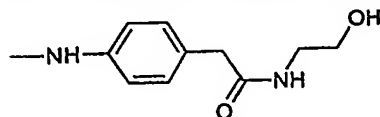
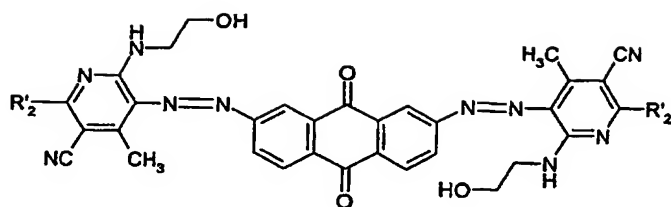


Tabelle 9:



- $R'_2 = -NH-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-O-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-S-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-NH-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-NH_2,$   
 $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2,$   
 $-NH-CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$   
 $-NH-CH_2CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$

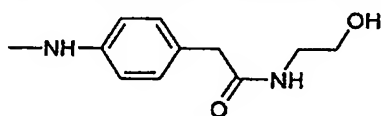
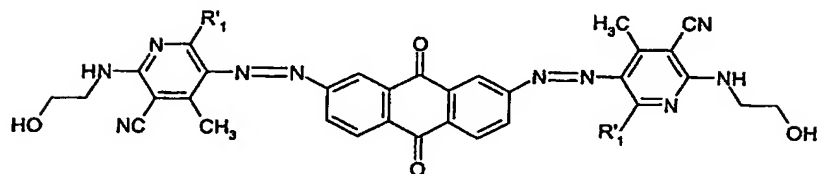


Tabelle 10:



- $R'_1 = -NH-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-O-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-S-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-NH-(CH_2CH_2)-OH,$   
 $-NH-(CH_2CH_2)-NH_2,$   
 $-NH-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2,$   
 $-NH-CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$   
 $-NH-CH_2CH_2-CON(CH_2CH_2OH)_2,$

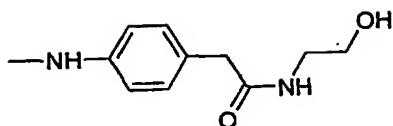
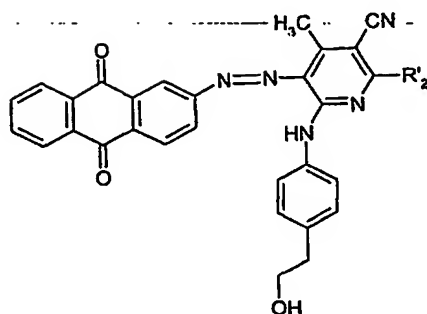


Tabelle 11:



$\text{R}'_2 = \text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-NH}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-CON(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2,$

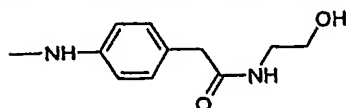
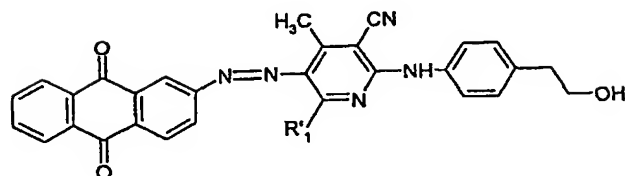


Tabelle 12:



$\text{R}'_1 = \text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$   
 $\text{-NH-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH,}$   
 $\text{-NH-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{)-OH,}$

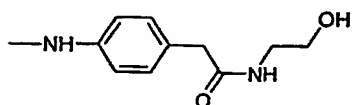
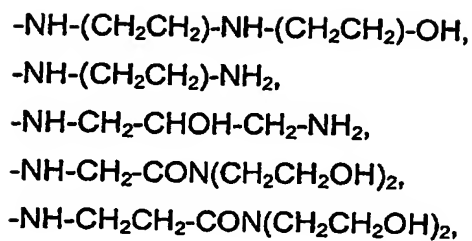


Tabelle 13:

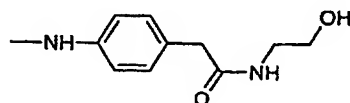
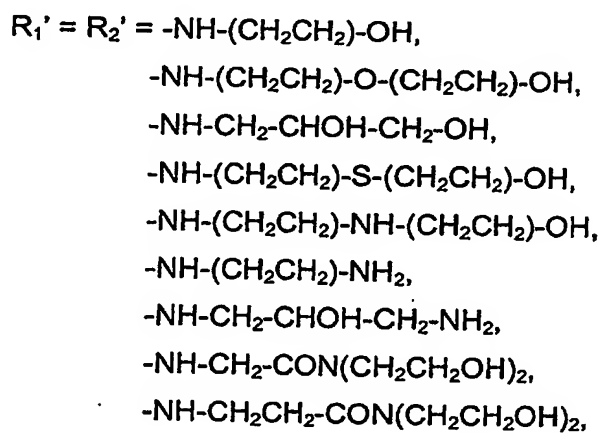
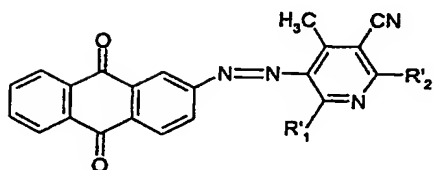
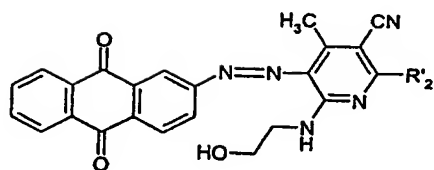


Tabelle 14:



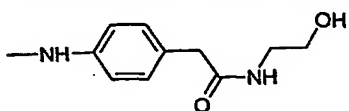
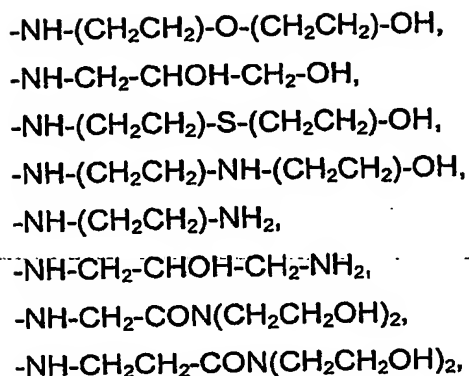
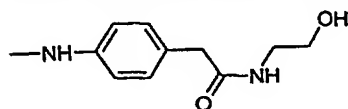
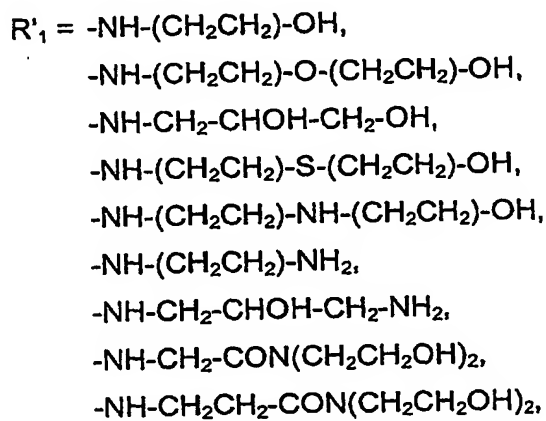
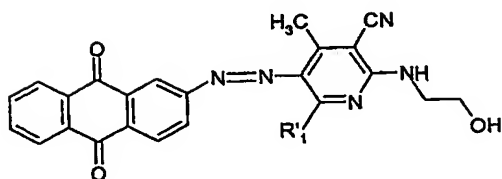
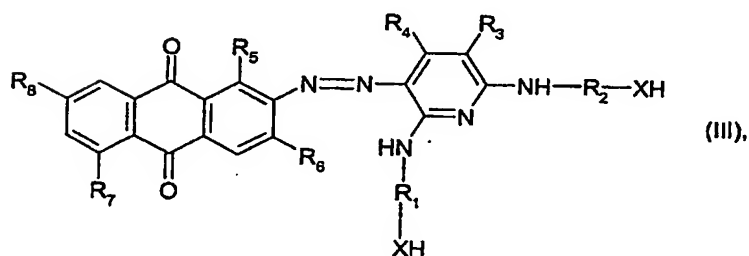
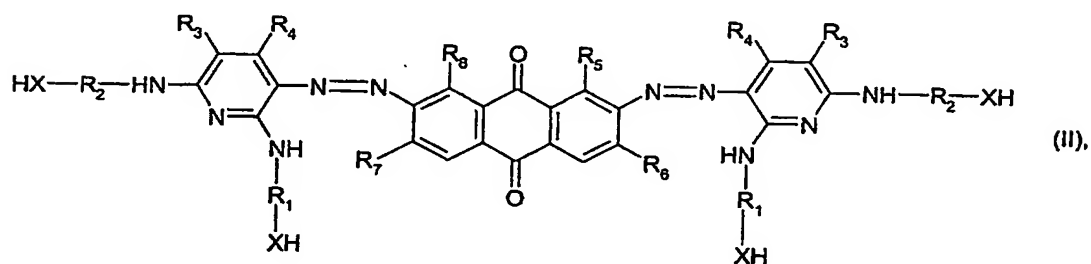
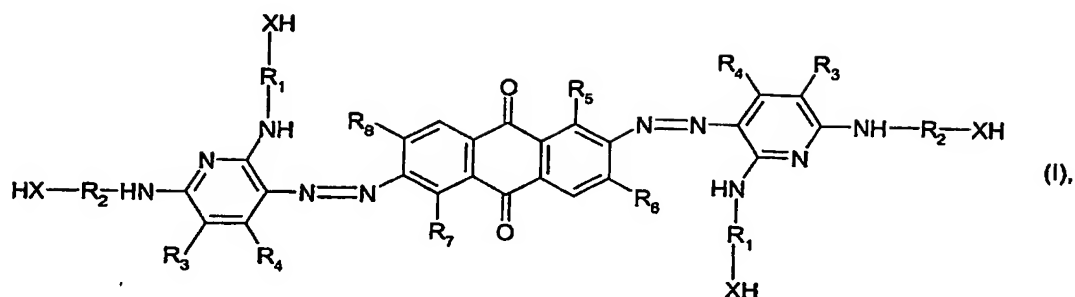


Tabelle 15:



# Patentansprüche

## 1. Azofarbstoff der Formel I, II oder III



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander eine oder mehrere zweiwertige Gruppen ausgewählt aus Alkylen, Arylen, Aralkylen und Cycloalkylen bedeuten, die durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR_8-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_9-$  unterbrochen sein können, worin  $R_8$  und  $R_9$  für Alkyl oder Aryl stehen,

$X$   $-O-$  oder  $-NH-$  ist,

$R_3$   $-CN$  oder  $-CONH_2$  darstellt,

$R_4$  für Methyl oder Trifluormethyl steht und

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder  $-CN$  bedeuten.

2. Azofarbstoff der Formel I, II oder III gemäß Anspruch 1, worin  $R_3$  für  $-\text{CN}$  steht und  $R_4$  Methyl ist.

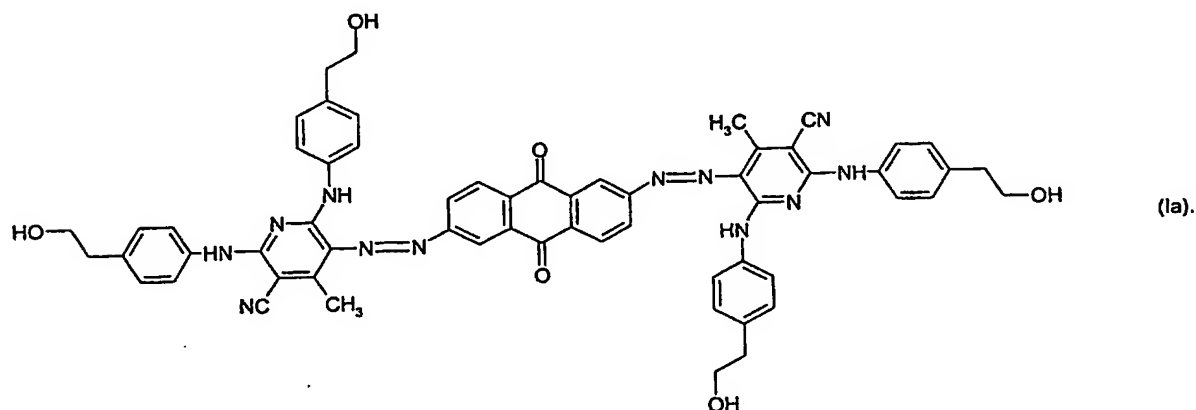
3. Azofarbstoff der Formel I, II oder III gemäß Anspruch 1 oder 2, worin  $R_1$  und  $R_2$  für  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen,  $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen oder  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -Aralkylen stehen.

4. Azofarbstoff der Formel I, II oder III gemäß Anspruch 1 oder 2, worin  $R_1$  und  $R_2$  eine Gruppe der Formel IV bedeuten

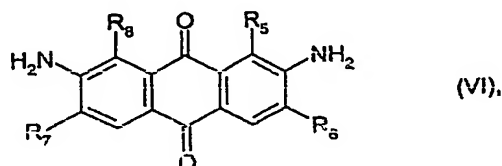
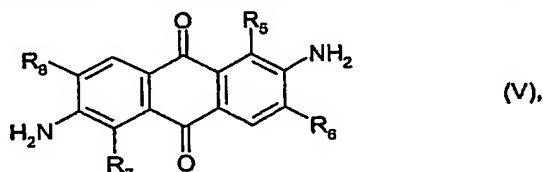


wobei XH an die Alkylengruppe gebunden ist, und X für  $-\text{O}-$  steht.

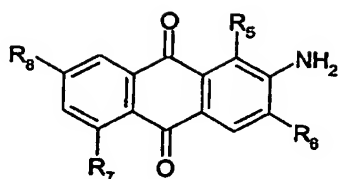
5. Azofarbstoff der Formel Ia gemäß Anspruch 1



6. Verfahren zur Herstellung eines Azofarbstoffs der Formel I, II oder III gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Anthrachinonverbindung der Formel V, VI oder VII

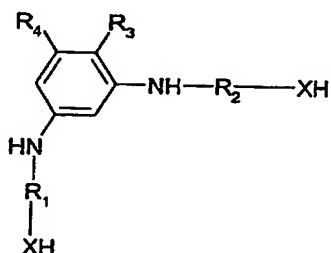






(VII),

worin  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, nach einem üblichen Verfahren diazotiert und anschließend an eine Kupplungskomponente der Formel VIII



(VIII),

worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, kuppelt.

7. Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass man ein hochmolekulares organisches Material mit einer färbereich wirksamen Menge mindestens eines Azofarbstoffes der Formel I oder II mischt.

8. Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung enthaltend mindestens ein zu Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen befähigtes Monomeres mit mindestens einer NH- oder OH-reaktiven Gruppe und mindestens eine Verbindung der Formel I, II oder III nach Anspruch 1 zur Reaktion gebracht wird.

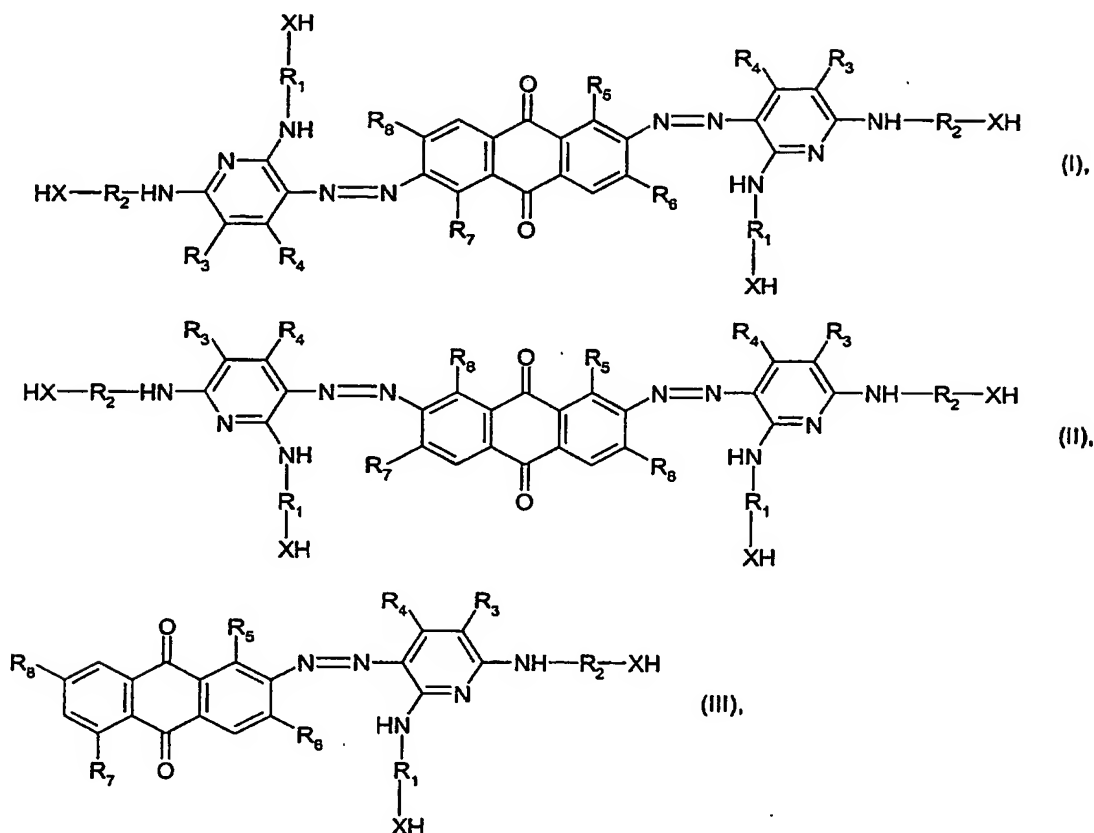
9. Verwendung der Azofarbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel in der Masse.

10. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8 gefärbten Kunststoffe oder polymeren Farbpartikel.

11. Verwendung eines Azofarbstoffes der Formel I, II oder III gemäß Anspruch 1 als Farbmittel zur Herstellung von Farbfiltern.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Azofarbstoff der Formel I, II oder III



worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander eine oder mehrere zweiwertige Gruppen ausgewählt aus Alkylen, Arylen, Aralkylen und Cycloalkylen bedeuten, die durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR_8-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CONR_9-$  unterbrochen sein können, worin  $R_8$  und  $R_9$  für Alkyl oder Aryl stehen,

$X$   $-O-$  oder  $-NH-$  ist,

$R_3$   $-CN$  oder  $-CONH_2$  darstellt,

$R_4$  für Methyl oder Trifluormethyl steht und

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder  $-CN$  bedeuten, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel in der Masse.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**